

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

259396

(11)

(B1)



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

[22] Prihlásené 06 05 87
[21] (PV 3202-87.K)

[40] Zverejnené 15 02 88

[45] Vydané 15 03 89

[51] Int. Cl.⁴
C 07 D 211/46

BEST AVAILABLE COPY

(75)

Autor vynálezu

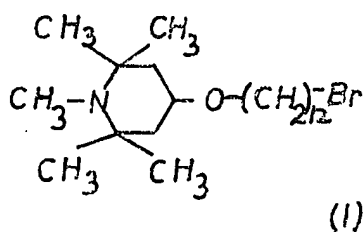
LUSTOŇ JOZEF Ing. CSc., BRATISLAVA, VALOVIČOVÁ NIKA RNDr.,
MARTIN, VAŠŠ FRANTIŠEK RNDr., BRATISLAVA

(54) 1,2,2,6,6-Pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)piperidíny a spôsob ich prípravy

1

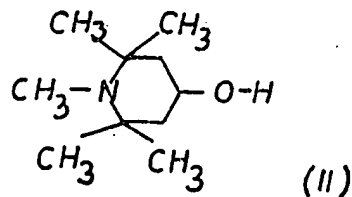
Riešenie sa týka 1,2,2,6,6-pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)piperidínov vzorca I a spôsobu ich prípravy, ktorý spočíva v tom, že sa nechá reagovať 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II s α,ω -dibrómalkánom vzorca III za intenzívneho miešania v heterofázovom systéme, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalického hydroxidu a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou za prítomnosti katalyzátora typu óniových solí v teplotnom intervale 10 až 100 °C. Zlúčeniny vzorca I majú použitie ako svetelné stabilizátory pre polyméry.

2



kde

n je 2 až 12



kde

n je 2 až 12.

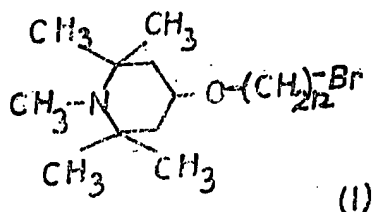
(III)

Vynález sa týka 1,2,2,6,6-pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)piperidínov a spôsobu ich prípravy.

Stéricky tienené amíny patria v súčasnosti medzi najúčinnšie svetelné stabilizátory pre polyméry [F. E. Karrer, Makromol. Chem., **181**, 595 (1980), F. Gugumus, Developments in Polymer Stabilisation-1, ed. G. Scott, Applied Science Publishers, London, 1979, kap. 8, J. J. Usilton, A. R. Patel, Am. Chem. Soc., Polym. Prep., **18** (1), 393 (1977)].

Sú to rozličné deriváty 2,2,6,6-tetrametyl-piperidínu, 1,2,2,6,6-pentaalkylpiperidínu, 2,2,6,6-tetraalkylpiperazínu alebo 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadekánu. Tieto zlúčeniny inhibujú nežiadúce degradačné procesy, ktoré prebiehajú pri interakcii svetla a kyslíka s polymermi. Nevýhodou tejto skupiny svetelných stabilizátorov je vysoká prchavosť a extrahovateľnosť nízkomolekulových derivátov z polymérov. Zlúčeniny, ktoré sú predmetom vynálezu obsahujú vo svojej molekule funkčné ω -brómalkoxy skupiny. Prítomnosť tejto skupiny v molekule svetelného stabilizátora zvýši jeho molekulovú hmotnosť a okrem toho umožňuje ďalšie modifikácie základného skeletu. Takéto zlúčeniny neboli doteraz popísané v odbornej literatúre.

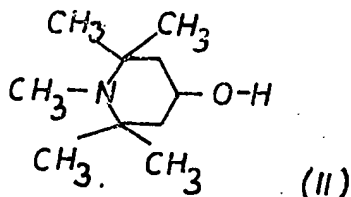
Podstatou vynálezu sú 1,2,2,6,6-pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)piperidíny vzorca I



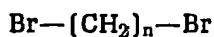
kde

n je 2 až 12.

Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prípravy zlúčenín vzorca I, vyznačujúci sa tým, že 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II



reaguje s α,ω -dibrómalkánom vzorca III



(III)

kde

n je 2 až 12, v heterofázovom systéme, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalickeho hydroxidu, s výhodou hydroxidu draselného v koncentračnom rozmedzí 5 až 70 perc. alebo hydroxidu sodného v koncentračnom rozmedzí 5 až 50 % a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešajúce sa s vodnou fázou, ako je benzén, toluén alebo xylény, za prítomnosti katalyzátora typu óniových solí, ako je tetrabutylamónium chlorid, tetrabutylamónium bromid, tetrabutylamónium hydrogénsíran alebo tetrabutylfosfónium bromid, ktorý sa použije v množstve 1 až 10 mól. % na množstvo zlúčeniny II v rozmedzí teplôt 10 až 100 °C.

Príklad 1

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 1,61 g (0,005 mólu) tetrabutylamónium bromidu, 9,4 g (0,05 mólu) 1,2-dibrometánu, 10 ml benzénu a 15 ml 50 %-ného hydroxidu sodného sa intenzívne mieša pri izbovej teplote 30 hodín. Potom sa oddelí organická vrstva, ktorá sa preplera vodou a soľankou a vysuší sa bezvodým síranom sodným. Oddestiluje sa rozpúšťadlo a produkt sa destiluje za vákua. Odoberá sa frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 120 až 130 °C pri tlaku 333 Pa.

Elementárna analýza pre $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrNO}$:

Vypočítané:

51,80 % C, 8,69 % H, 5,03 % N,

Nájdene:

51,38 % C, 8,46 % H, 4,89 % N.

^1H NMR spektrum (CDCl_3):

δ (ppm) =

0,97 (s, $-\text{CH}_3$ ax, 6H),

1,12 (s, $-\text{CH}_3$ eq, 6H),

1,23 až 1,93 (m, $-\text{CH}_2-$, 4H),

2,17 (s, $\text{N}-\text{CH}_3$, 3H),

3,37 (t, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, 2H, $J=6$ Hz),

3,40 (t, $-\text{CH}_2-\text{Br}$, 2H, $J=6$ Hz),

3,40 až 4,00 (m, $=\text{CH}-\text{O}-$, 1H).

Príklad 2

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 0,34 g (0,001 mólu) tetrabutylamónium hydrogénsíranu, 10,80 g (0,05 mólu) 1,4-dibrombutánu, 10 ml toluénu a 15 ml 30 %-ného hydroxidu draselného sa intenzívne mieša pri teplote 50 °C 20 hodín.

Potom sa reakčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Pri destilácii sa odoberá frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 130 až 140 °C pri tlaku 333 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{14}H_{28}BrNO$:

Vypočítané:

54,90 % C, 9,21 % H, 4,57 % N,

Nájdene:

54,43 % C, 9,25 % H, 4,49 % N.

1H NMR spektrum ($CDCl_3$):

δ (ppm) =

0,97 (s, $-CH_3$ ax, 6H),
1,12 (s, $-CH_3$ eq, 6H),
1,23 až 2,00 (m, $-CH_2-$, 8H),
2,17 (s, CH_3-N , 3H),
3,37 (t, $-CH_2-O-$, 2H),
3,40 (t, $-CH_2-Br$, 2H),
3,40 až 4,00 (m, $=CH-O-$, 1H).

Príklad 3

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 0,68 g (0,002 mólu) tetrabutylfosfónium bromidu, 12,2 g (0,05 mólu) 1,6-dibromhexánu, 10 ml zmesi xylénov s destilačným rozmedzím 137 až 140 °C a 10 ml 60 %-ného hydroxidu draselného sa intenzívne mieša pri teplote 100 °C po dobu 8 hodín.

Potom sa reakčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Pri destilácii sa odoberá frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 180 až 190 °C pri tlaku 333 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{16}H_{32}BrNO$:

Vypočítané:

57,47 % C, 9,65 % H, 4,19 % N,

Nájdene:

57,69 % C, 10,05 % H, 4,11 % N.

1H NMR spektrum ($CDCl_3$):

δ (ppm) =

0,97 (s, $-CH_3$ ax, 6H),
1,11 (s, $-CH_3$ eq, 6H),
1,17 až 1,93 (m, $-CH_2-$, 12H),
2,15 (s, CH_3-N , 3H),
3,35 (t, $-CH_2-O-$, 2H, $J=6$ Hz),
3,39 (t, $-CH_2-Br$, 2H, $J=6$ Hz),
3,40 až 4,00 (m, $=CH-O-$, 1H).

Príklad 4

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 1,61 g (0,005 mólu) tetrabutylamónium bromidu, 13,6 g (0,05 mólu) 1,8-dibromoktánu, 10 ml benzénu a 15 mililitrov 15 %-ného hydroxidu draselného sa intenzívne mieša pri teplote 50 °C po dobu 20 hodín.

Potom sa reakčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Pri destilácii sa odoberá frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 185 až 195 °C pri tlaku 300 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{18}H_{36}BrNO$:

Vypočítané:

59,65 % C, 10,01 % H, 3,87 % N,

Nájdene:

60,16 % C, 10,16 % H, 3,70 % N.

1H NMR spektrum ($CDCl_3$):

δ (ppm) =

0,97 (s, $-CH_3$ ax, 6H),
1,12 (s, $-CH_3$ eq, 6H),
1,20 až 2,00 (m, $-CH_2-$, 16H),
2,17 (s, CH_3-N , 3H),
3,35 (t, $-CH_2-O-$, 2H, $J=6$ Hz),
3,39 (t, $-CH_2-Br$, 2H, $J=6$ Hz),
3,40 až 4,00 (m, $=CH-O-$, 1H).

Príklad 5

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 1,61 g (0,005 mólu) tetrabutylamónium bromidu 15,0 g (0,005 mólu) 1,10-dibromdekánu, 10 ml benzénu a 15 mililitrov 50 %-ného hydroxidu sodného sa intenzívne mieša pri izbovej teplote po dobu 30 hodín.

Potom sa reakčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Pri destilácii sa odoberá frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 190 až 200 °C pri tlaku 200 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{20}H_{40}BrNO$:

Vypočítané:

61,52 % C, 10,33 % H, 3,59 % N,

Nájdene:

62,48 % C, 10,90 % H, 3,77 % N.

1H NMR spektrum ($CDCl_3$):

δ (ppm) =

0,97 (s, $-CH_3$ ax, 6H),
1,12 (s, $-CH_3$ eq, 6H),
1,17 až 2,00 (m, $-CH_2-$, 20H),
2,17 (s, CH_3-N , 3H),
3,27 (s, $-CH_2-O-$, 2H, $J=6$ Hz),
3,30 (t, $-CH_2-Br$, 2H, $J=6,5$ Hz),
3,30 až 4,00 (m, $=CH-O-$, 1H).

Príklad 6

8,56 g (0,05 mólu) 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu, 1,61 g (0,005 mólu) tetrabutylamónium bromidu, 16,41 g (0,05 mólu) 1,12-dibromdodekánu, 10 ml benzénu a 15 ml 50 %-ného hydroxidu sodného sa intenzívne mieša pri izbovej teplote po dobu 30 hodín. Potom sa reakčná zmes spracuje rovnako ako v príklade 1. Pri destilácii sa odoberá frakcia bezfarebnej kvapaliny v teplotnom intervale 195 až 205 °C pri tlaku 173 Pa.

Elementárna analýza pre $C_{22}H_{44}BrNO$:

Vypočítané:

63,14 % C, 10,60 % H, 3,35 % N,

Nájdene:

62,10 % C, 10,21 % H, 3,41 % N.

1H NMR spektrum ($CDCl_3$):

δ (ppm) =

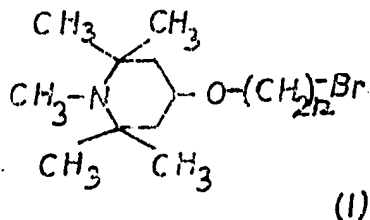
0,97 (s, $-CH_3$ ax, 6H),
1,12 (s, $-CH_3$ eq, 6H),
1,17 až 1,95 (m, $-CH_2-$, 24H),
2,17 (s, CH_3-N , 3H),
3,27 (t, $-CH_2-O-$, 2H, $J=6$ Hz),
3,31 (t, $-CH_2-Br$, 2H, $J=6,5$ Hz),
3,31 až 4,01 (m, $=CH-O-$, 1H).

Príklad 7

100 hmotnostných dielov nestabilizované-

PREDMET VYNÁLEZU

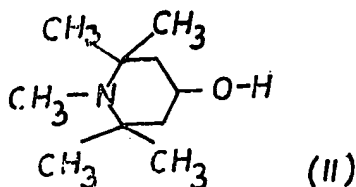
1. 1,2,2,6,6-Pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)-piperidín vzorca I



kde

n je 2 až 12.

2. Spôsob prípravy 1,2,2,6,6-pentametyl-4-(ω -brómalkoxy)piperidínov vzorca I podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že sa 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidín vzorca II



ho práškovitého polypropylénu sa impregnuje v dichlórmetáne s 0,1 hmot. dielmi 2,6-di-terc.butyl-4-metylphenolu, 0,15 hmot. dielmi stearanu vápenatého a s 0,2 hmot. dielmi zlúčeniny pripravenej podľa príkladu 6. Po odparení rozpúšťadla sa zo zmesi vyliujú fólie o hrúbke 0,2 mm pri tlaku 20 MPa a teplote 190 °C po dobu 3 minút. Takto pripravené fólie sa ožarujú ortuťovou výbojkou o výkone 125 W vo vzdialenosti 7 cm od zdroja. Degradácia polyméru sa sleduje vývojom karbonylového pásu v infračervených spektrách. Kým doba dosiahnutia karbonylového indexu 0,2 u čistého polypropylénu je 240 hodín, stabilizovaný polymér dosiahne túto hodnotu až po 1560 hodinách.

nechá reagovať s α,ω -dibrómalkánom vzorca III



kde

n je 2 až 12, v heterofázovom systéme za intenzívneho miešania, pričom jednu fázu vytvára vodný roztok alkalického hydroxidu a druhú fázu vytvára organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou, za prítomnosti katalyzátora typu óniových solí v teplotnom intervale 10 až 100 °C.

3. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako alkalický hydroxid používa hydroxid sodný v koncentračnom rozmedzí 5 až 50 % alebo hydroxid draselný v koncentračnom rozmedzí 5 až 70 %.

4. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako organické rozpúšťadlo nemiešateľné s vodnou fázou používa benzén, toluén alebo zmes xylénov.

5. Spôsob podľa bodu 2, vyznačujúci sa tým, že sa ako katalyzátor reakcie používa jú óniové soli, ako je tetrabutylamónium chlorid, tetrabutylamónium bromid, tetrabutylamóniumhydrogénsíran alebo tetrabutylfosfónium bromid v množstve 1 až 10 mól. % vztiahnuté na množstvo východzieho 1,2,2,6,6-pentametyl-4-hydroxypiperidínu.